

10/536710..

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



|       |             |
|-------|-------------|
| REC'D | 31 DEC 2003 |
| WIPO  | PCT         |

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 55 825.6  
Anmeldetag: 29. November 2002  
Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
Leverkusen/DE  
Bezeichnung: Blends mit verbesserten Eigenschaften  
IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. August 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

S  
e

Stremme

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

A 9161  
06/00  
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

Blends mit verbesserten Eigenschaften

5 Die vorliegende Erfindung betrifft mit speziellen Cofällprodukten modifizierte thermoplastische Blends, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie daraus hergestellte Formteile.

10 Thermoplastische Formmassen aus Polycarbonaten und ABS-Polymerisaten sind seit langem bekannt. So beschreibt DE-A 1 170 141 gut verarbeitbare Formmassen aus Polycarbonaten und Ppropfpolymerisaten von Monomermischungen aus Acrylnitril und einem aromatischen Vinylkohlenwasserstoff auf Polybutadien.

15 In der DE-A 1 810 993 wird die verbesserte Wärmestandfestigkeit von Polycarbonat in Abmischung mit ABS-Ppropfpolymerisaten bzw. Copolymerisaten auf Basis von  $\alpha$ -Methylstyrol hervorgehoben.

20 Gegenstand der DE-A 2 259 565 und DE-A 2 329 548 ist die verbesserte Fließnahtfestigkeit von PC/ABS-Formmassen, wobei in beiden Schriften als Bestandteil der ABS-Komponente jeweils Ppropfpolymerisate bestimmter Teilchengröße verwendet werden.

25 Die DE-A 2 818 679 lehrt, dass PC/ABS-Mischungen dann besonders hohe Tieftemperaturzähigkeiten aufweisen, wenn das ABS-Polymerisat zwei Ppropfmischpolymerisate mit unterschiedlichem Ppropfgrad enthält.

30 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, Polymerlatices zur Entfernung von Verunreinigungen oder Grobanteilen zu filtrieren. So wird beispielsweise in Houben Weyl XIV/1, Makromolekulare Stoffe 1, Seiten 348 bis 356 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961) sowie in DE-A-4 126 483 und US-A-4 747 959 die Filtration von Kautschuklatices beschrieben. Zusammenhänge mit den mechanischen Eigenschaften sind aus diesem Stand der Technik nicht bekannt.

Aus der EP-A-0 704 488 sind thermoplastische Formmassen mit einem Teilchen-durchmesser von 0,20 bis 0,35 µm bekannt.

5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von schlagzähmodifizierten Blendzusammensetzungen mit optimierter Eigenschaftskombination aus sehr guter Oberflächenqualität (insbesondere eine sehr niedrige Zahl an Fehlstellen, sogenannter "Stippen"), gutem Fließverhalten und sehr guter Zähigkeit ohne negative Einflüsse auf die Spannungsrißbeständigkeit (ESC-Verhalten).

10 Die Zusammensetzungen können weiterhin mit Flammeschutzmitteln flammwidrig ausgerüstet sein. Flammwidrig ausgerüstete schlagzähmodifizierte Zusammensetzungen eignen sich insbesondere für Dünnwandapplikationen wie z.B. Notebooks.

15 Es wurde gefunden, dass schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen, die eine spezielle durch Cofällung erhaltene Mischung aus mindestens einem Ppropf-polymerisat und mindestens einem thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

20 Gegenstand der Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend

A) einen Thermoplasten oder eine Mischung von Thermoplasten ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyamide, Polyalkylenterephthalate und Polyoxymethylen,

25 B) eine durch Cofällung erhaltene Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Ppropfpolymerisat B.1 und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl-(co)polymerisat B.2 und

30

- C) mindestens ein durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestelltes thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend

5

- A) 10 bis 99, vorzugsweise 20 bis 98,5, insbesondere 30 bis 98 Gew.-Teile Thermoplast oder eine Mischung von Thermoplasten ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyamide, Polyalkylenphthalate und Polyoxymethylen,

10

- B) 0,5 bis 90, vorzugsweise 1,5 bis 80, insbesondere 2 bis 70 Gew.-Teile einer durch Cofällung erhaltenen Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Propfpolymerisat B.1 und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2,

15

- C) 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 45, insbesondere 1 bis 40 Gew.-Teile mindestens eines durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisats,

20

- D) 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 18, besonders bevorzugt 0 bis 16 Gew.-Teile Flammenschutzmittel,

- E) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

25

Diese Bestandteile und weitere in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einsetzbare Komponenten werden anschließend beispielhaft erläutert.

Komponente A

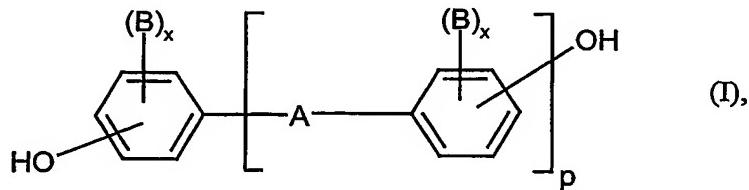
Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten  
5 Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyester-carbonate, z.B. DE-A 3 077 934).

10

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Schmelzeverfahren oder durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

15

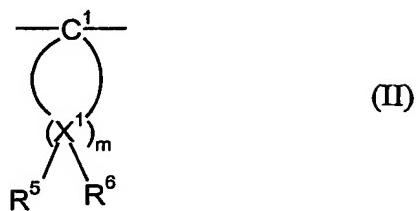
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen  
20 Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



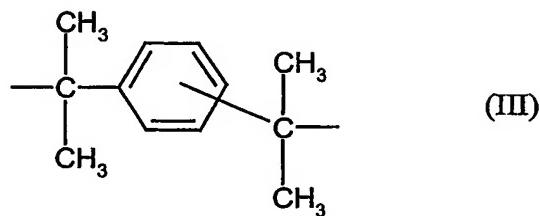
wobei

25 A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub> bis C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub> bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



5



B jeweils C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

10

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

15 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X<sup>1</sup> Kohlenstoff und

20 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hy-

droxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und  $\alpha,\alpha$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

- 5 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

- 10 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

- 15 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und
- 20 25 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte ( $M_w$ , gemessen z.B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 15 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

5 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 10 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (US-A 3 419 634) und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-haltiger Copolycarbonate ist in der DE-A 3 334 782 beschrieben.

15 Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

20 Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

25 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mit verwendet.

30 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester

sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub> bis C<sub>22</sub>-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C<sub>2</sub> bis C<sub>22</sub>-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

- 5 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf mol Diphenol und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf mol Dicarbonsäuredichloride.
- 10 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.
- Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934).
- 15 Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3'-,4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbon-säuretetrachlorid oder Pyromellithsäuretetrachlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder mehrfunktionelle Phenole, wie
- 20 Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4-6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxy-phenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.
- 25
- 30

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen.

5 Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.

10

Erfnungsgemäß geeignete Polyamide (gemäß Komponente A) sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

15

Erfnungsgemäß geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein. Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethylendiamin und/oder 2,2,4-Timethylhexa-methylendiamin und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

20

25

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

30

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt

- werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylen-diamin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, m- und/oder p-Xylylendiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.
- 5
- 10 Auch Copolymerne, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymerne, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie  $\epsilon$ -Aminocapronsäure,  $\omega$ -Aminoundecansäure oder  $\omega$ -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.
- 15 Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethylendiamin und weiteren Diaminen wie 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexa-methylenediamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und  $\epsilon$ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylenediamin.
- 20
- 25 Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der Stellungsisomeren Diamindicyclohexalmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus
- 70 bis 99 mol% des 4,4'-Diamino-Isomeren,  
30 1 bis 30 mol% des 2,4'-Diamino-Isomeren und  
0 bis 2 mol% des 2,2'-Diamino-Isomeren,

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

5

Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

10

Die Polyamide können allein oder in beliebiger Mischung untereinander in Komponente A enthalten sein.

15

Geeignete Polyalkylenterephthalate sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

20

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 mol-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

25

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 mol-%, vorzugsweise bis zu 10 mmol-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

30

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- oder Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 mol-%, vorzugsweise bis zu 10 mol-%, andere aliphatische

- Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxypyhenyl)-propan (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).
- 5
- 10 Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen drei- oder vierwertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-A 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.
- 15 Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.
- 20 Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.
- 25 Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im Allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.
- 30 Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Darüber hinaus sind Polyoxyethylene als Komponente A) ebenfalls geeignet.

**Komponente B**

5 Die Komponente B umfasst eine durch Cofällung erhaltene Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Ppropfpolymerisat B.1 von

i) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren auf

10

ii) 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 75 bis 40 Gew.-%, insbesondere 70 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -20°C

15

und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2 aufgebaut aus Monomeren i).

20 Die Ppropfgrundlage ii) hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) von 0,05 bis 5 µm, vorzugsweise 0,10 bis 0,5 µm, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 µm.

Monomere i) sind vorzugsweise Gemische aus

25

i1) 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromataten (wie beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

30

- i2) 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

5

Bevorzugte Monomere i1) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α-Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere i2) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

10

Besonders bevorzugte Monomere sind i1) Styrol und i2) Acrylnitril.

15

Für das Pfpfopolymerisat B.1 geeignete Pfpfgrundlagen ii) sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien-Monomeren, weiterhin Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

20

Bevorzugte Pfpfgrundlagen ii) sind Dienkautschuke. Unter Dienkautschuken im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemische mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß i1) und i2)), bevorzugt Butadien-Styrol-Copolymere mit vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% Styrol, verstanden, mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente ii) <10°C, vorzugsweise <0°C, besonders bevorzugt < -20°C liegt.

25

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

30

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß ii) des Polymerisats B.1 sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezo-

gen auf ii) anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Ppropfgrundlage ii).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Ppropfgrundlage ii) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Ppropfgrundlage ii) dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α-Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-

C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage ii) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

5 Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß ii) sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

10 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage ii) wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

15 Die mittlere Teilchengröße d<sub>50</sub> ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

20 Besonders bevorzugte Polymerisate B.1 sind z.B. ABS-Polymerisate (vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation erzeugt), wie sie z. B. in der DE-A 2 035 390 (=US-A 3 644 574) oder in der DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage ii) beträgt im allgemeinen mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

25 Das erfundungsgemäß einzusetzende Pfropfcopolymerisat B.1 wird vorzugsweise durch Redox-Initiierung hergestellt.

30 Erfundungsgemäß geeignete Redoxinitiatorssysteme bestehen in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sein können; vorzugsweise wird ohne Schwermetallionen gearbeitet.

Erfindungsgemäß geeignete organische Oxidationsmittel sind beispielsweise und bevorzugt Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanydroperoxid oder Mischungen hieraus, besonders bevorzugt sind Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann ebenfalls verwendet werden.

Erfindungsgemäß einsetzbare Reduktionsmittel sind vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen mit reduzierender Wirkung, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Salze von Sulfinsäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Rongalit®C (Natriumformaldehydsulfoxylat), Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker (z.B. Glucose oder Dextrose). Prinzipiell möglich ist auch die Verwendung von z.B. Eisen(II)-salzen wie z.B. Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-salzen wie z.B. Zinn(II)-chlorid, Titan(III)-salzen wie Titan(III)-sulfat; vorzugsweise werden jedoch keine derartigen Metallsalze verwendet.

Besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Dextrose, Ascorbinsäure(salze) oder Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit®C).

Prinzipiell ist es jedoch auch möglich, das erfundungsgemäß einzusetzende Ppropf-copolymerisat B.1 durch Persulfat-Initiierung herzustellen.

Erfindungsgemäß geeignete Persulfat-Verbindungen sind Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat oder Mischungen daraus.

Für die Herstellung der Vinyl(co)polymerkomponente B.2 werden üblicherweise die unter i) aufgeführten Vinylmonomeren eingesetzt.

Monomere i) sind auch hier vorzugsweise Gemische aus

- 5           i1) 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromat en und/oder kernsubstituierten Vinylaromat en (wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und
- 10           i2) 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

15           Bevorzugte Monomere i1) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere i2) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

20           Besonders bevorzugte Monomere sind i1) Styrol und i2) Acrylnitril.

Die Herstellung der Vinyl(co)polymerkomponente B.2 erfolgt durch Emulsionspolymerisation. Die dabei anzuwendende Verfahrensweise ist Stand der Technik.

25           Die Ppropfpolymerisate B.1 und das Vinyl(co)polymerisat B.2 können in beliebigen Mischungsverhältnissen cogefällt werden. Vorzugsweise beträgt das Gew.-Verhältnis B.1:B.2 95:5 bis 5:95, besonders bevorzugt 90:10 bis 25:75 und ganz besonders bevorzugt 85:15 bis 50:50.

Herstellung der cogefällten Ppropfpolymer/Vinyl(co)polymerisat-Produkte

Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Cofällprodukte erfolgt durch Abmischung mindestens eines Ppropfpolymerisats B.1 in Latex-Form mit mindestens 5 einem Vinyl(co)polymerisat B.2 in Latex-Form, homogener Vermischung der Latices und Aufarbeitung des resultierenden Ppropfpolymerisat/Vinyl(co)polymerisat-Mischproduktes unter Verwendung bekannter Verfahren.

Beispiele für geeignete Aufarbeitungsverfahren sind z.B. die Ausfällung des 10 Mischproduktes durch Einwirkung von wässrigen Elektrolytlösungen wie z.B. Lösungen von Salzen (z.B. Magnesiumsulfat, Calciumchlorid, Natriumchlorid), Lösungen von Säuren (z.B. Schwefelsäure, Essigsäure) oder deren Mischungen, Ausfällung durch Einwirkung von Kälte (Gefrierkoagulation) oder direkte Gewinnung des Cofällproduktes aus dem Latex durch Sprüh trocknung.

15 Im Falle der Ausfällung der Ppropfpolymerisat/Vinyl(co)polymerisat-Mischung schließen sich üblicherweise ein Waschschnitt (vorzugsweise mit Wasser) und ein Trockenschritt (z.B. in einem Fließbetttrockner oder einem Stromtrockner) an.

20 Ein bevorzugtes Aufarbeitungsverfahren nach der Ausfällung stellt die in EP-A 867 463 beschriebene Abmischung des feuchten Ppropfpolymerisat/Vinyl(co)polymerisat-Gemisches mit einer Thermoplastharz-Schmelze in einem Knetreaktor dar. Einzelheiten dieses Aufarbeitungsverfahrens sind ebenfalls in der EP-A 867 463 beschrieben. Die nach diesem Aufarbeitungsverfahren erhaltenen Mischungen aus 25 Ppropfpolymerisat/Vinyl(co)polymerisat-Mischung und Thermoplastharz C (insbesondere Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat) werden vorzugsweise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen eingesetzt.

**Komponente C**

Geeignete Thermoplastharze gemäß Komponente C sind Vinyl(co)Polymerisate. Sie sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Es handelt sich dabei um Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

10      C.1     50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

15      C.2     1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril.

25      Besonders bevorzugt liegt das Cofällprodukt B in dispergierter Form in einer Matrix aus Vinyl(co)polymerisat C, vorzugsweise in einer Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat-Matrix, vor. Dabei beträgt das Gew.-Verhältnis B:C 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 80:20 bis 30:70 und besonders bevorzugt 70:30 bis 40:60.

30      Prinzipiell ist es auch möglich, die Thermoplastharzkomponente A), das durch Cofällung von B.1 und B.2 erhaltene Ppropfpolymer/Vinyl(co)polymerisat-Gemisch und die Vinyl(co)polymerisatkompone C) sowie gegebenenfalls Additive in einem

Compoundierschritt auf üblichen Compoundieraggregaten miteinander zu vermischen und dann mit den weiteren Komponenten wie üblich zu mischen und weiterzuverarbeiten. Es ist weiterhin auch möglich, die Komponenten B und C und separat mit den übrigen Komponenten und Additiven zu mischen und weiterzuverarbeiten.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sowohl als Komponente B.2 als auch als Komponente C Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform unterscheiden sich die Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate im Acrylnitrilgehalt um 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise um 2 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt um 2,5 bis 7,5 Gew.-%, wobei die Komponente C vorzugsweise einen höheren Acrylnitril-Gehalt als Komponente B.2 aufweist.

10

#### Komponente D

15

Die Zusammensetzungen können durch Zusatz geeigneter Additive flammwidrig ausgerüstet sein. Beispielhaft seien als Flammenschutzmittel Halogenverbindungen, beispielsweise auf Basis von Chlor und Brom, Phosphor enthaltende Verbindungen sowie Silizium-Verbindungen, insbesondere Silikonverbindungen genannt.

20

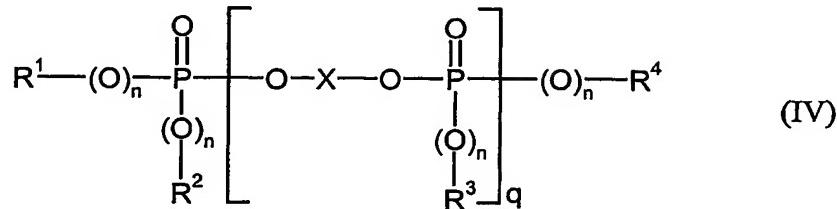
Flammeschutzmittel werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 18, besonders bevorzugt 2 bis 16 Gew.-Teilen eingesetzt.

25

Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen phosphorhaltige Flammeschutzmittel aus den Gruppen der monomeren und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammeschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen Flammeschutzmitteln eingesetzt werden.

30

Bevorzugte Mono- und oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IV)



5      worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C<sub>5</sub> bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub> bis C<sub>12</sub>-Aralkyl,

n      unabhängig voneinander, 0 oder 1,

q      0 bis 30 und

15     X      einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

20     Bevorzugt stehen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl. Die aromatischen Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

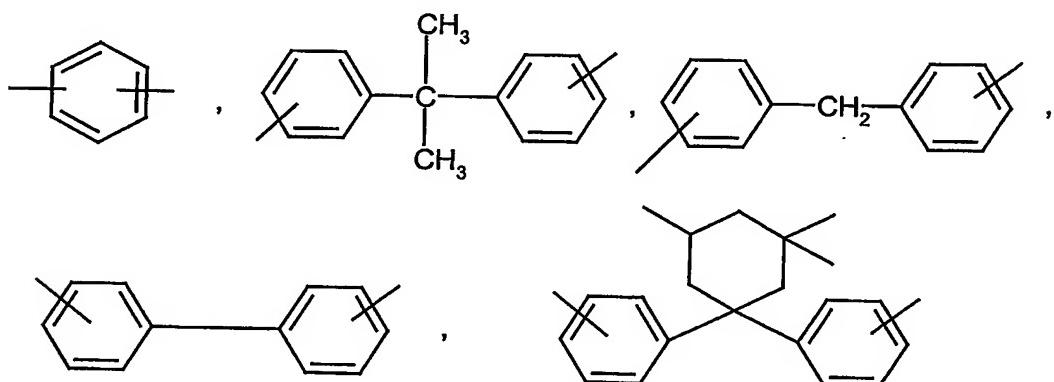
X in der Formel (IV) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (I) ab.

5 n in der Formel (IV) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q steht für Werte von 0 bis 30, bevorzugt 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6, ganz besonders bevorzugt 0,6 bis 2.

10

X steht besonders bevorzugt für



15

oder deren chlorierte oder bromierte Derivate, insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

20

Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden.

25

Phosphorverbindungen der Formel (IV) sind insbesondere Tributylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Resorcin verbrücktes Diphosphat und Bisphenol A verbrücktes Diphosphat.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 5 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

10 Die mittleren q-Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für q berechnet werden.

15 Weiterhin können Phosphonatamine und Phosphazene, wie sie in WO 00/00541 und WO 01/18105 beschrieben sind, als Flamschutzmittel eingesetzt werden.

Die Flamschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flamschutzmitteln eingesetzt werden.

20 **Komponente E**

25 Die Flamschutzmittel entsprechend Komponente D werden oft in Kombination mit sogenannten Antidrippingmitteln verwendet, welche die Neigung des Materials zum brennenden Abtropfen im Brandfall verringern. Beispielhaft seien hier Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern genannt. Diese können auch in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden fluorierte Polyolefine als Antidrippingmittel eingesetzt.

Fluorierte Polyolefine sind bekannt und beispielsweise in der EP-A 0 640 655 beschrieben. Sie werden zum Beispiel unter der Marke Teflon® 30N von DuPont vertrieben.

- 5 Die fluorierten Polyolefine können sowohl in reiner Form als auch in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der fluorierten Polyolefine mit Emulsionen von Ppropfpolymerisats (z.B. Komponente B.1) oder mit einer Emulsion eines Copolymerisats (z.B. Komponente B.2), vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis eingesetzt werden, wobei das fluorierte Polyolefin als Emulsion mit einer Emulsion des Ppropfpolymerisats oder des Copolymerisats gemischt und anschließend koaguliert wird.
- 10 Weiterhin können die fluorierten Polyolefine als Präcompound mit dem Ppropfpolymerisat (Komponente B.1) oder einem Copolymerisat gemäß C, vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis, eingesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine werden als Pulver mit einem Pulver oder Granulat des Ppropfpolymerisats oder Copolymerisats vermischt und in der Schmelze im allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken compoundiert.
- 15
- 20 Die fluorierten Polyolefine können auch in Form eines Masterbatches eingesetzt werden, der durch Emulsionspolymerisation mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart einer wässrigen Dispersion des fluorierten Polyolefins hergestellt wird. Bevorzugte Monomerkomponenten sind Styrol, Acrylnitril und deren Gemische. Das Polymerisat wird nach saurer Fällung und nachfolgender Trocknung als rieselfähiges Pulver eingesetzt.
- 25
- 30 Die Koagulate, Präcompounds oder Masterbatches besitzen üblicherweise Feststoffgehalte an fluoriertem Polyolefin von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 60 Gew.-%.

Die Antidripping-Mittel können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-Teilen und in am meisten bevorzugter Weise 0,1 bis 0,8 Gew.-Teilen enthalten sein.

5

**Komponente F (Weitere Zusätze)**

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrit-tetrastearat, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

10

Alle Gewichtsteil-Angaben in dieser Anmeldung sind so normiert, dass die Summe der Gewichtsteile der Komponenten A) bis F) in der Zusammensetzung gleich 100 gesetzt wird.

15

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenkettern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

20

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

25

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formteilen jeder Art verwendet werden. Diese können durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formteilen durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien und das Verfahren der Folienhinterspritzung (IMD).

30

Beispiele für solche Formteile sind Folien, Profile, Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer; Automobilaußen- und -innenteilen; Platten, Rohre, Elektroinstallationskanäle, Fenster, Türen und weitere Profile für den Bausektor (Innenausbau und Außenanwendungen) sowie Elektro- und Elektronikteile wie Schalter, Stecker und Steckdosen.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise auch zur Herstellung von folgenden Formteilen verwendet werden:

10

Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und andere Kraftfahrzeuge, Karosserieaußenteile im Kfz-Bereich, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverarbeitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung von medizinischen Geräten, Massageräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

15

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

20

Gegenstand der Erfindung sind daher auch ein Verfahren zu Herstellung der Zusammensetzungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen und die Formteile selbst.

**Beispiele**

In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile immer Gewichtsteile und die angegebenen % immer Gew.-%, wenn nicht anders angegeben.

5

Eingesetzte Komponenten:

**Komponente A1**

- 10 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,28, gemessen in Methylenechlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

**Komponente B1.1 (Vergleichsmaterial)**

15

- Pfropfpolymerisat hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation (Verwendung eines Redox-Initiatorsystems aus tert.-Butylhydroperoxid und Natriumascorbat) von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 73:27 in Gegenwart von 60 Gew.-Teilen eines teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuklatex (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 345 \text{ nm}$ ), Aufarbeitung durch Ausfällung unter Einwirkung einer Magnesiumsulfat/Essigsäure = 1:1-Mischung, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 70°C.

20



25

**Komponente B2.1 (Vergleichsmaterial)**

30

- Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat (Gew.-Verhältnis Styrol:Acrylnitril = 73:27), hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation (Verwendung von Kaliumperoxidisulfat als Initiator) mit einer Grenzviskosität von 0,59 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente B2.2 (Vergleichsmaterial)

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat (Gew.-Verhältnis Styrol:Acrylnitril = 76:24), hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation (Verwendung von Kaliumperoxodisulfat als Initiator) mit einer Grenzviskosität von 0,58 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).  
5

Cofäll-Komponente B1.1/B2.1 = 80:20

(erfindungsgemäß)

10

80 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Ppropf-polymerisats B1.1 und 20 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Styrol/Acrylnitril-Copolymerisats B2.1 werden homogen vermischt; anschließend wird die Latexmischung unter Einwirkung einer Magnesiumsulfat/Essigsäure = 1:1-Mischung ausgefällt. Nach dem Waschen mit Wasser wird bei 70°C getrocknet.  
15

Cofäll-Komponente B1.1/B2.2 = 90:10

(erfindungsgemäß)

20

90 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Ppropf-polymerisats B1.1 und 10 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Styrol/Acrylnitril-Copolymerisats B2.2 werden homogen vermischt; anschließend wird die Latexmischung unter Einwirkung einer Magnesiumsulfat/Essigsäure = 1:1-Mischung ausgefällt. Nach dem Waschen mit Wasser wird bei 70°C getrocknet.  
25

**Cofäll-Komponente B1.1/B2.2 = 80:20**

(erfindungsgemäß)

80 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Ppropfpolymerisats B1.1 und 20 Gew.-Teile (bezogen auf Feststoff) des in Latexform vorliegenden Styrol/Acrylnitril-Copolymerisats B2.2 werden homogen vermischt; anschließend wird die Latexmischung unter Einwirkung einer Magnesiumsulfat/Essigsäure = 1:1-Mischung ausgefällt. Nach dem Waschen mit Wasser wird bei 70°C getrocknet.

10

**Komponente C1**

Durch radikalische Lösungspolymerisation hergestelltes Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gew.-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

**Komponente F1**

Pentaerythrittetraestearat.

20

**Komponente F2**

Phosphitstabilisator.

25

**Herstellung und Ausprüfung der Formmassen**

Das Vermischen der eingesetzten Komponenten mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einem Doppelwellenextruder ZSK 25. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt bei Raumtemperatur ( $a_k^{RT}$ ) und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  ( $a_k^{-20^{\circ}\text{C}}$ ) nach ISO 180/1A (Einheit:  $\text{kJ/m}^2$ ).

5 Die thermoplastische Fließfähigkeit MVR (Schmelzvolumenfließrate) wird nach ISO 1133 bestimmt (Einheit:  $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ ).

Die Beurteilung der Oberfläche erfolgt visuell an spritzgegossenen Platten der Maße  $75 \times 50 \times 2 \text{ mm}$ , wobei die Oberfläche mit Hilfe eines Mikroskops begutachtet wird. Die Oberflächenqualität lässt sich anschaulich anhand der Fig. 1 und 2 erkennen. Fig. 10 1 zeigt eine Oberfläche, die die Beurteilung ++ repräsentiert, Fig. 2 die Beurteilung --.

Folgende Klassifizierung wird benutzt:

- 15     ++    Sehr gute Oberflächenqualität, minimale Anzahl von kleinen Fehlstellen, keinerlei große Fehlstellen
- +    Gute Oberflächenqualität, geringe Anzahl von kleinen Fehlstellen
- 20     o    Mittlere minimale Anzahl von großen Fehlstellen, d.h. gerade noch akzeptable Oberflächenqualität, geringe Anzahl von kleinen Fehlstellen und geringe Anzahl von großen Fehlstellen
- Schlechte Oberflächenqualität, hohe Anzahl von kleinen Fehlstellen, deutlicher Anteil von großen Fehlstellen.
- 25     --    Sehr schlechte Oberflächenqualität, sehr hohe Anzahl von kleinen und großen Fehlstellen.

Fehlstellen im Sinne der vorliegenden Erfindungen sind jegliche Abweichungen von einer ebenen und glatten Oberfläche, beispielsweise Vertiefungen (Löcher) oder Erhebungen, rauhe Oberfläche.

- 5 Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, führen die erfindungsgemäßen Formmassen zu sehr stark verbesserten Oberflächenqualitäten unter Erhalt der sonstigen Eigenschaften wie z.B. Zähigkeit und thermoplastische Fließfähigkeit.

**Tabelle 1**

10

Zusammensetzungen und Eigenschaften der Formmassen

| Komponente (Gew.-Teile)                  | 1    | 2    | 3    | 4 (Vgl.) |
|--|------|------|------|----------|
| A1                                       | 43   | 43   | 43   | 43       |
| B1.1                                     | -    | -    | -    | 24       |
| Cofällung B1.1/B2.1=80:20                | 30   | -    | -    | -        |
| Cofällung B1.1/B2.2=90:10                | -    | 26,6 | -    | -        |
| Cofällung B1.1/B2.2=80:20                | -    | -    | 30   | -        |
| C1                                       | 27   | 30,4 | 27   | 33       |
| F1                                       | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75     |
| F2                                       | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15     |
| $a_k^{RT}$ (kJ/m <sup>2</sup> )          | 86   | 86   | 84   | 87       |
| $a_k^{-20^\circ C}$ (kJ/m <sup>2</sup> ) | 59   | 58   | 69   | 56       |
| MVR (cm <sup>3</sup> /10 min)            | 8,8  | 7,8  | 8,2  | 9,6      |
| Oberfläche                               | ++   | +    | ++   | --       |

(Fig.1) (Fig. 2)

**Patentansprüche**

1. Zusammensetzung enthaltend

- 5           A) einen Thermoplasten oder eine Mischung von Thermoplasten ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyamide, Polyalkylenphthalate und Polyoxy-methylen,
- 10          B) eine durch Cofällung erhaltene Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Propfpolymerisat B.1 und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2 und
- 15          C) mindestens ein durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestelltes thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend

- 20          A) 10 bis 99 Gew.-Teile Thermoplast oder eine Mischung von Thermoplasten ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyamide, Polyalkylenphthalate und Polyoxy-methylen,
- 25          B) 0,5 bis 90 Gew.-Teile einer durch Cofällung erhaltenen Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Propfpolymerisat B1 und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2,

- C) 1 bis 50 Gew.-Teile mindestens eines durch Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)-polymerisats,
- 5 D) 0 bis 20 Gew.-Teile Flammschutzmittel,
- E) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.
- 10 3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei Komponente B eine durch Cofällung erhaltene Mischung aus mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten Ppropfpolymerisat B.1 von
- i) 5 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren auf
- 15 ii) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 10°C
- und mindestens einem durch Emulsionspolymerisation hergestellten thermoplastischen Vinyl(co)polymerisat B.2 aufgebaut aus Monomeren i), ist.
- 20 4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei Monomere i) Gemische aus
- i1) 50 bis 99 Gew.-Teilen mindestens einem Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylaromaten, kernsubstituierten Vinylaromaten und (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester und
- 25 i2) 1 bis 50 Gew.-Teilen mindestens einem Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylcyaniden, (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester und Derivate ungesättigter Carbonsäuren sind.
- 30

5. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 4, wobei Monomere i1) ausgewählt sind aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat und Monomere i2) ausgewählt sind aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

5

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei Monomere i1) Styrol und i2) Acrylnitril sind.

10

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei eine Ppropfgrundlage ii) ausgewählt ist aus mindestens einer aus der Gruppe bestehend aus Dienkautschuken, EP(D)M-Kautschuken, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuken.

15

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei eine Ppropfgrundlage ii) ausgewählt ist aus Dienkautschuken.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend Ppropfpolymerisat B.1 und Vinyl(Co)polymerisat B.2 in einem Gewichtsverhältnis von 90:10 bis 25:75.

20

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend Ppropfpolymerisat B.1 und Vinyl(Co)polymerisat B.2 in einem Gewichtsverhältnis von 85:15 bis 50:50.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Vinyl(Co)polymerisat C) aufgebaut ist aus Monomeren

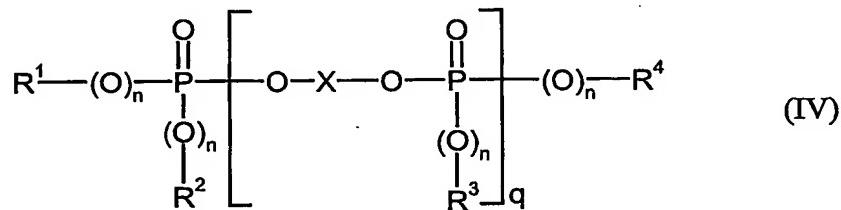
25

i1) 50 bis 99 Gew.-Teilen mindestens einem Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylaromaten, kernsubstituierten Vinylaromaten, (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester und

- 5            12. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend Komponente B) und Komponente C) in einem Gewichtsverhältnis von 80:20 bis 30:70.

10          13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Anteil der Ppropfgrundlage ii) im Ppropfpolymerisat B.1 75 bis 40 Gew.-% (bezogen auf B.1) beträgt.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IV)



15

worin

80

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$ , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes  $C_1$  bis  $C_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes  $C_5$  bis  $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$  bis  $C_{20}$ -Aryl oder  $C_7$  bis  $C_{12}$ -Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1,

25

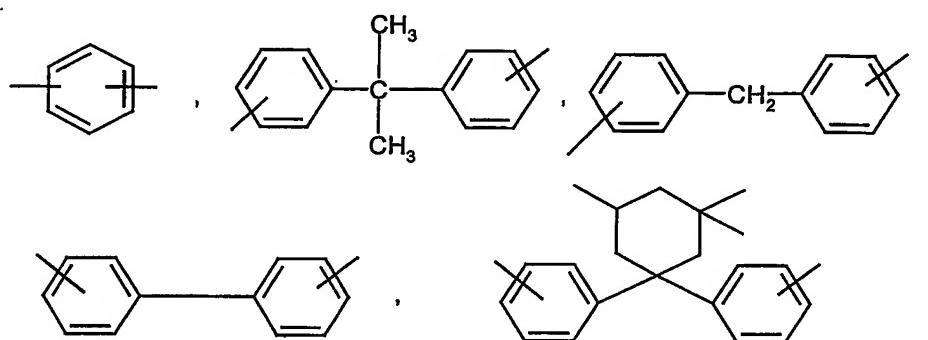
q 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

5

15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, wobei q für Werte von 0 bis 10 steht,

X für



10

steht,

n für 1 steht.

15

16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei sich die Vinyl(Co)polymerisate B.2 und C) im Acrylnitrilgehalt um 1 bis 15 Gew.-% unterscheiden.

20

17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Komponente A ausgewählt ist aus Polycarbonat und Polyamid.

25

18. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend Additive ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisator, Füll- und Verstärkungsstoffe, Farbstoffe und Pigmente.

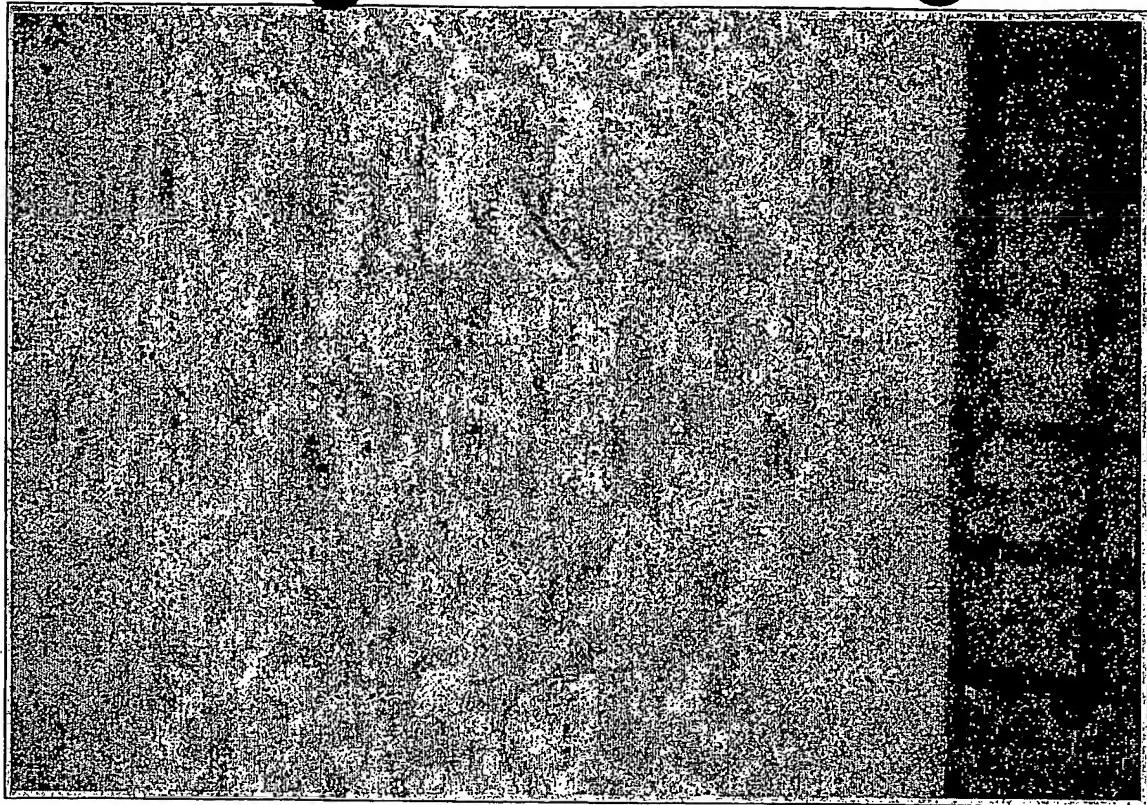
19. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen.
- 5      20. Formteile erhältlich aus Zusammensetzung gemäß Anspruch 1.

**Blends mit verbesserten Eigenschaften**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

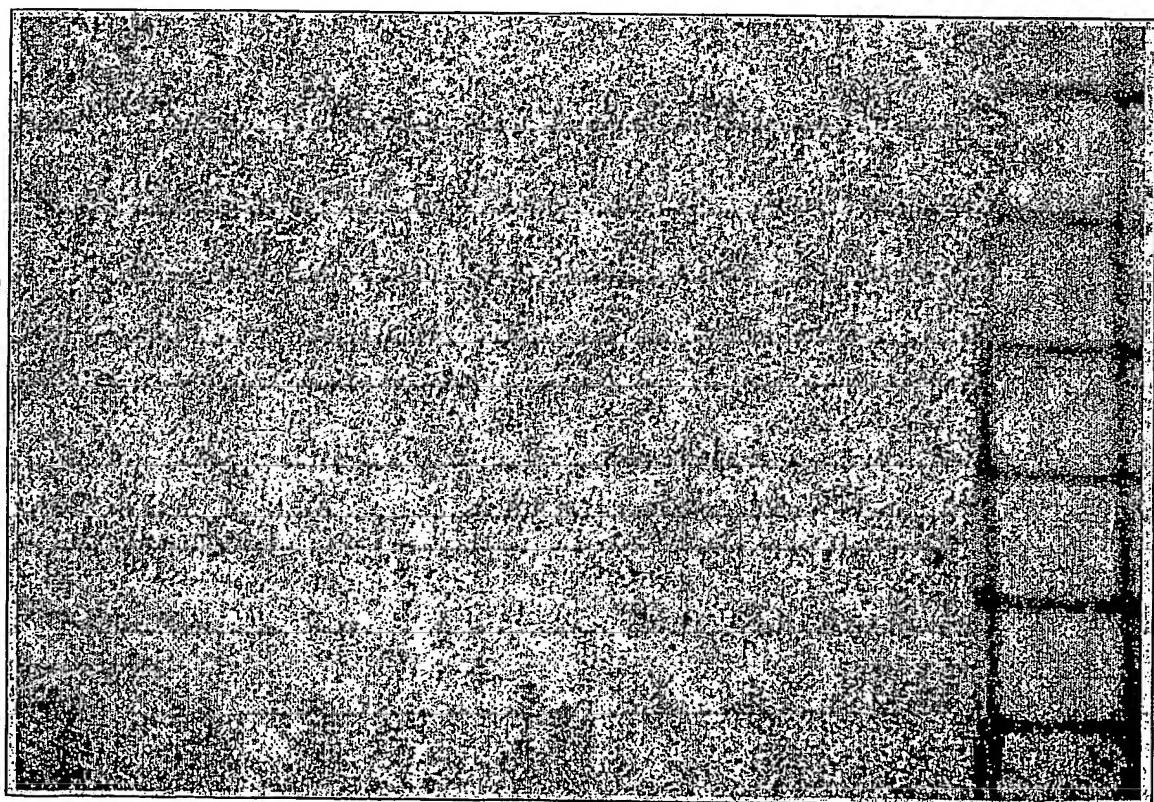
Die vorliegende Erfindung betrifft mit speziellen Cofällprodukten modifizierte thermoplastische Blends, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie daraus hergestellte Formteile.

Le A 36 458



**Fig. 1**

1 mm



**Fig. 2**

1 mm

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**